

明細書

白色導電性プライマー塗料組成物及び複層塗膜形成方法

技術分野

5 本発明は、白色導電性プライマー塗料組成物及び複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

一般に、自動車用バンパー等のプラスチック基材の塗装は、エアースプレー、エアレススプレーなどの吹き付け塗装によって行われている。しかし、近年は、
10 塗着効率に優れ、環境への塗料の排出が少ない静電塗装が広く採用されるようになってきた。

プラスチック基材は一般に電気抵抗値が高いため（通常 $10^{12} \sim 10^{16} \Omega/\square$ 程度）、静電塗装によってプラスチック表面に塗料を直接塗装することは極めて困難である。そのため、通常は、プラスチック基材自体又はその表面に、表面電
15 気抵抗値が $10^9 \Omega/\square$ 未満となるように導電性を付与した後、静電塗装が行われている。

例えば、プラスチック基材に塗料を静電塗装するにあたり、該基材に導電性を付与するべく、事前に導電性プライマー塗料が塗装される。この導電性プライマー塗料としては、通常、樹脂成分と導電性フィラーを含有する塗料が使用されて
20 いる。

従来、上記導電性フィラーとしては、導電カーボン、金属、導電性金属酸化物などの粒子が利用されている。導電性フィラーの粒子形状は、通常、粉末状、針状、纖維状、球状等である。

しかし、上記導電性フィラーとして、カーボン粉末又はカーボン纖維を塗料中に配合する場合、比較的少量で導電効果が得られるものの、塗膜の白色度即ち明度が低下するためその上層塗膜の明度等の色調に影響を及ぼすという問題がある。

また、金属粉末は導電性は高いものの、塗膜中で導電経路を形成するためには粒子同士が接触する必要があることから、充填量が大きなものとなり、塗膜の白色度、塗料の安定性等を損なったりする。

特公平6-17231号公報は、塗膜の明度低下を防止し得る導電性フィラーとして、高品位酸化チタンの粒子表面に酸化錫及び酸化アンチモンからなる導電層を有する白色の導電性酸化チタンを、開示している。しかし、近年、アンチモンの毒性が懸念されている点から、この導電性フィラーは好ましくない。

5 また、特許第3357107号公報は、塗料用導電性フィラーとして、二酸化チタン粒子表面に、リンを0.1～10重量%含む酸化スズの被覆層を有する白色導電性二酸化チタン粉末を開示している。しかし、この粉末は、アンチモンを使用しないことから毒性上問題がないものの、二酸化チタン粒子表面上に良好な導電性を有する層を形成し難いという問題があった。そのため、この粉末を導電
10 性フィラーとして添加した塗料を塗装して得られた塗膜は、安定した導電性が得られず、該塗膜上に静電塗装ができない場合があった。

発明の開示

本発明の目的は、上塗り塗料を静電塗装するために十分な導電性を有し且つ高
15 明度の塗膜を、プラスチック基材上に形成できる白色導電性プライマー塗料組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記プライマー塗料組成物を用いて、プラスチック基材上に、複層塗膜を形成する方法を提供することにある。

本発明者は、特許第3357107号公報記載の白色導電性二酸化チタン粉末
20 において、二酸化チタン粒子表面上に良好な導電性を有する層を形成し難い原因を種々検討した。その結果、原料の二酸化チタンに不純物として含まれる原子価4以下の金属元素が、導電層であるリン含有酸化スズ被覆層に拡散して導電性を低下させること、又導電層中に元々不純物として含まれる原子価4以下の金属元素も、導電性を低下させることを見出した。

25 本発明者は、上記知見を踏まえた上で、プラスチック基材に、十分な導電性を有し且つ高明度の塗膜を形成できる白色導電性プライマー塗料組成物を開発すべく、銳意研究した。

その結果、本発明者は、導電性フィラーとして、二酸化チタン粒子表面に、酸化スズ及びリンを含む導電層を有し、しかも不純物としての原子価4以下の金属

元素が特定量以下である白色導電性二酸化チタン粉末を用いることにより、目的を達成し得ることを見出した。より詳細には、該二酸化チタン粉末を、特定の塩素化ポリオレフィン樹脂、特定の改質樹脂及び架橋剤に配合したプライマー塗料組成物によれば、プラスチック基材に、十分な導電性を付与できること、従って

5 その塗膜上に、上塗り塗料組成物を静電塗装できること、塗膜が高明度であること等を見出した。本発明は、かかる新知見に基づいて、完成されたものである。

本発明は、以下の白色導電性プライマー塗料組成物及びそれを用いた複層塗膜形成方法を提供するものである。

1. (a) 塩素含有率が10～40重量%である塩素化ポリオレフィン樹脂と、
- 10 アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の改質樹脂との樹脂混合物100重量部、
- (b) 架橋剤5～50重量部、並びに
- (c) 二酸化チタン粒子表面に、酸化スズ及びリンを含む導電層を有し、且つ不純物としての原子価4以下の金属元素の含有量が、下記式(1)で求められる
- 15 (A) として0.1以下である白色導電性二酸化チタン粉末10～250重量部を含有することを特徴とする白色導電性プライマー塗料。

式(1) : $(A) = (M_1) \times (4-n_1) + (M_2) \times (4-n_2) + (M_3) \times (4-n_3) + (M_4) \times (4-n_4) + \cdots + (M_x) \times (4-n_x)$

式(1)中、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、白色導電性二酸化チタン粉末中の酸化スズのSnに対する原子価4以下の金属元素のそれぞれの原子比である。 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示す。 M_x 及び n_x の各Xは、白色導電性二酸化チタン粉末に含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

2. (a) 成分における、塩素化ポリオレフィン樹脂と、改質樹脂との混合割合が、両者の合計に基づいて、前者が10～90重量%及び後者が90～10重量%である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

3. 白色導電性二酸化チタン粉末(c)において導電層を形成する酸化スズの被覆量が、二酸化チタンの表面積1m²当り、SnO₂として0.015～0.3gの範囲である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

4. 白色導電性二酸化チタン粉末 (c) において導電層に含まれるリンの含有量が、酸化スズに対して、P/Sn原子比で0.10～0.50の割合である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

5. 白色導電性二酸化チタン粉末 (c) において二酸化チタンに含まれる不純物としての原子価4以下の金属元素の含有量が、下記式(2)で求められる

(B) として0.02以下である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

式(2) : $(B) = (M'_{\text{1}}) \times (4-n'_{\text{1}}) + (M'_{\text{2}}) \times (4-n'_{\text{2}}) + (M'_{\text{3}}) \times (4-n'_{\text{3}}) + (M'_{\text{4}}) \times (4-n'_{\text{4}}) + \dots + (M'_{\text{Y}}) \times (4-n'_{\text{Y}})$

式(2)中、 M'_{1} 、 M'_{2} 、 M'_{3} 、 M'_{4} 、…、 M'_{Y} は、二酸化チタンのTiに対する原子価4以下の金属元素のそれぞれの原子比である。 n'_{1} 、 n'_{2} 、 n'_{3} 、 n'_{4} 、…、 n'_{Y} は、 M'_{1} 、 M'_{2} 、 M'_{3} 、 M'_{4} 、…、 M'_{Y} の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示す。 M'_{Y} 、 n'_{Y} の各Yは、二酸化チタンに含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

6. さらに、(d) 白色顔料200重量部以下を含有する上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

7. プラスチック基材に塗装し、加熱硬化した場合に、JIS Z 8729に規定されるL*a*b*表色系に基づく明度(L*値)80以上の塗膜を形成し得る上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

8. プラスチック基材に塗装した場合に形成される未硬化又は硬化塗膜の表面電気抵抗値が、 $10^9 \Omega/\square$ 未満である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

9. 水性塗料組成物である上記項1に記載のプライマー塗料組成物。

10. (1) プラスチック基材に、上記項1に記載の白色導電性プライマー塗料組成物を塗装する工程、

(2) 該プライマー塗料組成物の未硬化塗膜上に、着色ベース塗料組成物を静電塗装する工程、

(3) 該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、クリヤ塗料組成物を静電塗装する工程、次いで

(4) 上記プライマー塗料組成物、着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる3層塗膜を加熱硬化する工程、

を含む複層塗膜形成方法。

11. (1) プラスチック基材に、上記項1に記載の白色導電性プライマー塗料組成物を塗装し、加熱硬化する工程、
(2) 該プライマー塗料組成物の硬化塗膜上に、着色ベース塗料組成物を静電塗装する工程、
5 する工程、
(3) 該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、クリヤ塗料組成物を静電塗装する工程、次いで
(4) 上記着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる2層塗膜を加熱硬化する工程、
10 を含む複層塗膜形成方法。

白色導電性プライマー塗料組成物

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物は、(a) 塩素含有率が10～40重量%である塩素化ポリオレフィン樹脂と、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の改質樹脂との樹脂
15 混合物、(b) 架橋剤、並びに(c) 二酸化チタン粒子表面に、酸化スズ及びリンを含む導電層を有し、しかも不純物としての原子価4以下の金属元素の含有量が、前記式(1)で求められる(A)として0.1以下である白色導電性二酸化チタン粉末を、それぞれ特定量含有する。当該プライマー塗料組成物は、水性塗料組成物であっても、有機溶剤系塗料組成物であってもよい。

塩素化ポリオレフィン樹脂及び改質樹脂の樹脂混合物(a)

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物の樹脂成分としては、塩素化ポリオレフィン樹脂と特定の改質樹脂とを併用した混合樹脂を用いる。即ち、該樹脂成分としては、塗膜の付着性の向上の観点から、塩素化ポリオレフィン樹脂を用い、これに塗膜の柔軟性、剛直性等を調整したり、造膜性を改良したりするための改
25 質樹脂を併用する。

塩素化ポリオレフィン樹脂

本発明組成物で使用する塩素化ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィンの塩素化物である。その基体となるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルブテン、イソブレン等から選ばれる少なくとも1種のオ

レフィン類のラジカル単独重合体又は共重合体、及び該オレフィン類と酢酸ビニル、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性不飽和单量体とのラジカル共重合体が挙げられる。

塩素化ポリオレフィン樹脂は、通常、30,000～200,000程度、好みしくは50,000～150,000程度の範囲内の重量平均分子量を有する。

また、塩素化ポリオレフィン樹脂の塩素含有率は10～40重量%程度の範囲内である。塩素含有率がこの範囲内であれば、溶剤への溶解性が低下しないのでスプレー塗装時の微粒化が十分であり、又塗膜の耐溶剤性が低下することもない。塩素含有率は、好みしくは、12～35重量%程度の範囲内である。

塩素化ポリオレフィン樹脂としては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが好ましい。また、塩素化ポリオレフィンに重合性モノマーをグラフト重合させたものも使用することができる。

上記グラフト重合させる重合性モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートとモノカルボン酸との付加物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。また、塩素化ポリオレフィン樹脂に水溶性又は水分散性を付与するために、グラフト重合させる重合性モノマーとして、重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物のような親水性モノマーを使用することもできる。重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物は、1分子中に1個の重合性不飽和結合と、2個以上のカルボキシル基又はその無水基とを有する化合物であり、例えば、マレイン酸及びその無水物、イタコン酸及びその無水物、シトラコン酸及びその無水物などが挙げられる。

上記重合性モノマーの使用量は、ゲル化を起こさない範囲であれば、特に制限されないが、通常、塩素化ポリオレフィンに対して10～80重量%程度であるのが好ましく、30～60重量%程度であるのがより好ましい。

塩素化ポリオレフィン樹脂への上記重合性モノマーのグラフト重合は、既知の方法により行うことができる。

塩素化ポリオレフィン樹脂に水溶性又は水分散性を付与するために、重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物をグラフト重合して得られる変性塩素化ポリオレフィンは、通常、ケン化価が10～60mg KOH/g程度であるのが好ましく、20～50mg KOH/g程度であるのがより好ましい。

5 重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物がグラフト重合された塩素化ポリオレフィン樹脂を水溶化又は水分散化する場合には、その分子中に含まれるカルボキシル基の一部又は全部をアミン化合物で中和することが好ましい。

アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン；ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミンなどの2級アミンなどが挙げられる。水溶化又は水分散化のために、これらのアミン化合物と共に界面活性剤を併用することも可能である。

改質樹脂

本発明組成物における改質樹脂は、塩素化ポリオレフィン樹脂に併用することにより、得られる塗膜の柔軟性、剛直性等を調整することができ、又造膜性を改良することができる。かかる改質樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を使用する。

塩素化ポリオレフィン樹脂と、上記改質樹脂との混合割合は、両者の合計に基づいて、前者が10～90重量%程度及び後者が90～10重量%程度であるのが、前者による塗膜の付着性向上と後者による改質効果がいずれも優れる点から好ましい。また、前者が20～70重量%程度及び後者が80～30重量%程度であるのがより好ましい。上記混合割合は、固形分重量に基づく。

上記改質樹脂であるアクリル樹脂としては、水酸基含有アクリル樹脂が好ましい。また、本発明プライマー塗料が水性塗料である場合には、水への溶解性又は分散性、架橋性等のために、該アクリル樹脂が水酸基と共にカルボキシル基を有することが好ましい。

水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有单量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系单量体及び必要に応じてその他の单量体を、既知の重合方法、例えば溶液重合法等により、重合することにより得ることができる。

水酸基含有単量体は、水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～10のジオールとのモノエステル化物等を挙げることができる。

5 (メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メチ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メチ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸と炭素数1～20のモノアルコールとのモノエス

10 テル化物等を挙げることができる。

15 その他の単量体としては、水酸基含有単量体及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体以外の、重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体；(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等を挙げることができる。

20 水酸基含有アクリル樹脂は、通常、水酸基価が10～100mgKOH/g程度、好ましくは50～90mgKOH/g程度であり、酸価が10～100mgKOH/g程度、好ましくは30～60mgKOH/g程度であり、又数平均分子量が2,000～100,000程度、好ましくは3,000～50,000程度であるのが適当である。

25 改質樹脂であるポリエステル樹脂は、通常、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって得ることができる。多塩基酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（無水物を含む）である。多価アルコールは、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物である。また、ポリエステル樹脂は、一塩基酸、高級脂肪酸、油成分などで変性することもできる。

ポリエステル樹脂は水酸基を有することができる。水酸基の導入は、2価アルコールと共に3価以上のアルコールを併用することによって行うことができる。また、ポリエステル樹脂は、水酸基と共にカルボキシル基を併有していてもよい。ポリエステル樹脂は、一般に、1,000～100,000程度、好ましくは

1, 500～70, 000程度の範囲内の重量平均分子量を有していることが適当である。

改質樹脂であるポリウレタン樹脂としては、ポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、及び1分子中に1個の活性水素を有する化合物を反応させて得られるものが好ましい。該ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、一般に、400～10, 000程度、好ましくは1, 000～4, 000程度の範囲内であることが適当である。

上記ポリヒドロキシ化合物としては、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有し、数平均分子量が50～8, 000程度、特に50～6, 000程度の範囲内にあり、且つ水酸基当量が25～4, 000程度、特に25～3, 000程度の範囲内にあるものが、好ましい。該化合物としては、例えば、多価アルコール、ポリウレタン樹脂の製造に通常用いられる種々のポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオール、及びこれらの混合物などが挙げられる。

ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上、好ましくは2個又は3個有する化合物である。該化合物としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物等のポリウレタン樹脂の製造に通常用いられるものを、使用できる。

1分子中に1個の活性水素を有する化合物は、上記ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基のブロッキングのために使用されるものであり、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の1価アルコール；酢酸、プロピオン酸等の1価のカルボン酸；エチルメルカプタン等の1価チオール；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン等の第1級アミン；ジエチルアミン等の第2級アミン；メチルエチルケトキシム等のオキシム等が挙げられる。

改質樹脂であるポリウレタン樹脂としては、本発明プライマー塗料が水性塗料である場合には、水に溶解又は分散し得る親水性ポリウレタン樹脂が好ましい。

親水性ポリウレタン樹脂は、例えば、脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネート、数平均分子量が500～5, 000程度のジオール、低分子量ポリヒドロキ

シル化合物及びジメチロールアルカン酸をワンショット又は多段法により反応させて得られるウレタンプレポリマーを中和後又は中和しながら伸長、乳化することにより得ることができる。親水性ポリウレタン樹脂としては、上記製造工程で使用される有機溶剤の一部又は全部を留去してなる平均粒子径が0.001~1
5 μm 程度の自己乳化型ウレタン樹脂の水分散体が好ましい。

ポリウレタン樹脂としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「タケラックW610」（武田薬品工業（株）製、商品名）、「ネオレツツR960」（ゼネカレジン（株）製、商品名）、「サンプレンUX-5100A」（三洋化成工業（株）製、商品名）などを挙げることができる。

10 架橋剤（b）

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物は、耐水性などの塗膜性能を向上させるために、上記樹脂成分に架橋剤を配合して、熱硬化性塗料として使用する。

かかる架橋剤としては、未反応のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、カルボジイミド樹脂、オキサゾリン化合物等を挙げることができる。

未反応のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、メタキシリレンジイソシアネート（MXDI）などの芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）などの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添MDIなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネート化合物を不揮発性化し、毒性を低くした形態の化合物；これらのジイソシアネート化合物のピューレット体、ウレトジオン体、イソシアヌレート体又はアダクト体；比較的低分子のウレタンプレポリマー；などのポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

本発明プライマー塗料組成物が水性塗料である場合には、ポリイソシアネート化合物を親水化して用いることが好ましい。ポリイソシアネート化合物の親水性化は、例えば、当該化合物にカルボキシル基、スルホン酸基、第三級アミノ基な

どの親水性基を導入した後、中和剤、例えば、ジメチロールプロピオン酸等のヒドロキシカルボン酸、アンモニア、第三アミンなどで中和することによって、行うことができる。また、例えば、ポリイソシアネート化合物に、界面活性剤を混合乳化させて、いわゆる自己乳化型のポリイソシアネート化合物として使用する

5 こともできる。

親水性のポリイソシアネート化合物としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「バイヒジュール 3100」（商品名、住化バイエルウレタン（株）製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体の親水化物）などが挙げられる。

10 ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基にブロック剤を付加してブロック化して得られるものである。

このようなブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ- t -ブチルフェノール、
15 クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物をブロック剤でブロックした後、水分散することにより調製できる。水分散は、ブロック化物が一般に疎水性であることから、例えば、適当な乳化剤及び／又は保護コロイド化剤を用いて行なうことが好ましい。

メラミン樹脂としては、具体的には、メラミンにホルムアルデヒドを反応してなるメチロール化メラミン樹脂；メチロール化メラミン樹脂に炭素数1～10の
25 モノアルコールを反応させて得られる部分又はフルエーテル化メラミン樹脂などが使用できる。これらのメラミン樹脂はイミノ基が併存しているものも使用できる。これらは疎水性及び親水性のいずれでも差し支えないが、特に、メタノールでエーテル化した縮合度の小さい、数平均分子量3,000以下程度、特に300～1,500程度の親水性メラミン樹脂が適している。かかる親水性メラミン

樹脂としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば「サイメル303」、「サイメル325」（いずれも、サイテック（株）製、商品名）などがあげられる。

エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、カルボキシル基を有する、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を架橋硬化させるのに有効である。

エポキシ樹脂としては、具体的には、エポキシ基含有重合性単量体とビニル系重合性単量体との共重合体があげられる。エポキシ基含有重合性単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリジルメタクリレートなどがあげられる。ビニル系重合性単量体としては、エポキシ基含有重合性単量体以外であって、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどがあげられる。これらの単量体による共重合反応は既知の方法で行なうことができ、得られる重合体のエポキシ当量は200～2,800程度、特に300～700程度、数平均分子量は3,000～100,000程度、15特に4,000～50,000程度の範囲内が好ましい。

さらに、ビスフェノールのグリシジルエーテル化工ポキシ樹脂、その水素添加物、脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル化工ポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂なども架橋剤として使用できる。これら20のエポキシ樹脂の分子量は250～20,000程度、特に300～5,000程度の範囲内が好ましい。

カルボジイミド樹脂としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」（いずれも、日清紡（株）製、商品名）などを挙げることができる。

オキサゾリン化合物は、カルボキシル基を有する、塩素化ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を架橋硬化させるのに有効な親水性化合物である。かかる親水性のオキサゾリン化合物としては、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、「エポクロスWS-500」（商品名、日本触媒（株）製）等を用いることができる。

白色導電性二酸化チタン粉末 (c)

白色導電性二酸化チタン粉末 (c) は、本発明のプライマー塗料において、導電性フィラーとして、配合される。該導電性粉末 (c) は、二酸化チタン粒子の表面に、酸化スズ及びリンを含む導電層を有するものであり、且つ、該粉末

5 (c) に含まれる不純物としての原子価4以下の金属元素の含有量が特定量以下のものである。また、該粉末 (c) の導電層はアンチモンを含んでいない。

酸化スズ及びリンを含む導電層は、リンをドープした酸化スズで形成されている。リンをドープした酸化スズとは、酸化スズを構成する4価のスズイオンの一部が5価のリンイオンによって置換され、固溶したものである。

10 白色導電性二酸化チタン粉末 (c) に含まれる不純物の含有量は、二酸化チタン粒子に含まれる不純物と該粒子表面に被覆された導電層に含まれる不純物との合計量を意味する。二酸化チタン粒子に含まれる不純物は、導電層に拡散して、導電層に元々含まれている不純物と共に、導電性を低下させる。従って、不純物の含有量は、少ないほど良い。

15 本発明においては、上記不純物の含有量の指標として、導電層に含まれる酸化スズのスズを基準として、下記の式 (1) で求められる (A) として換算した値を使用する。

$$\text{式 (1)} : (A) = (M_1) \times (4 - n_1) + (M_2) \times (4 - n_2) + (M_3) \\ \times (4 - n_3) + (M_4) \times (4 - n_4) + \dots + (M_x) \times (4 - n_x)$$

20 式 (1) において、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、たとえば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価4以下の金属元素の、白色導電性二酸化チタン粉末中の酸化スズの S_n に対する原子比である。

本発明において、金属元素としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マ
25 グネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの典型金属元素及び鉄などの遷移金属元素のほかに、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、セレン、テルルなどの半金属元素を含む。以下、これらの金属元素以外の元素を、非金属元素という場合がある。また、本発明において、原子比とは、基準とする金属原子の数に対する対象の金属原子の数の比である。

式中の M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の個数は、白色導電性二酸化チタン粉末に含有される不純物である原子価4以下の金属元素の数に応じ、 M_x のXは、1以上の自然数をとり得る。

白色導電性二酸化チタン粉末中に、原子価4以下の金属元素が含まれない場合5は、 $M_x=0$ となる。ただし、原子価4以下の不純物金属元素には、後述するカップリング剤などの、焼成後に白色導電性二酸化チタン粉末に処理された有機金属化合物に由来する金属元素を含まない。 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数（原子価）を示し、0より大きく4以下の数値をとり得る。 n_x のXは、 M_x のXと同じ10数値であり、1以上の自然数をとり得る。

例えば、ナトリウム、カリウムなどは原子価1、カルシウム、マグネシウム、亜鉛などは原子価2、アルミニウムなどは原子価3である。

また、鉄の原子価は2または3、ケイ素及びジルコニウムの原子価はそれぞれ2または4、ニオブの原子価は2～5である。これらの複数の原子価をとり得る15金属元素の場合は、上記導電性粉末（c）に含まれるその元素の原子価の状態をXPS（X線光電子分光）、ESR（電子スピン共鳴）などで調べる。その結果、原子価が0より大きく4より小さい金属元素を導電性を阻害する不純物とし、原子価が4の金属元素を導電性に影響を与えない不純物とし、一方、原子価が4より大きい金属元素は不純物としない。特に、原子価が0より大きく3以下の金属20元素は、導電性阻害の影響力が大きい不純物である。

式（1）は、上記導電性粉末（c）に含まれる原子価4以下の金属元素である不純物の総含有量（A）を表している。不純物総含有量は、それぞれの不純物の導電性に対する影響力の総和として、算出したものである。

具体的には、酸化スズ中のスズの価数4からそれらの金属元素の価数nを引いた値を、それぞれの金属元素の含有量に乘じることにより、それぞれの不純物の導電性に対する影響力を算出することができる。ここで、金属元素の含有量としては、酸化スズのS_nに対する原子比を用いる。

不純物の導電性に対する影響力の総和を不純物総含有量（A）とする。従って、不純物総含有量（A）は $\Sigma (M_x) \times (4 - n_x)$ で表される。

上記の不純物総含有量 (A) が 0. 1 以下であることが重要であり、好ましくは 0. 07 以下、より好ましくは 0. 06 以下、さらに好ましくは 0. 02 以下、最も好ましくは 0. 001 以下である。

原子価 4 以下の金属元素の不純物総含有量が前記の値以下であれば、導電性フ 5 ィラーとして、所望の導電性が得られるが、前記の値より多すぎると、所望の導電性が得られにくくなる。

スズ、リン、チタン及びその他の不純物金属元素の定量分析は蛍光 X 線分析法により、容易に行うことができる。また、金属元素の値数は、XPS (X 線光電子分光)、ESR (電子スピン共鳴) などで調べることができる。

10 二酸化チタン粒子表面への導電層の形成は、後述の方法に従って、二酸化チタン粉末の水性懸濁液に、スズ化合物及びリン化合物を加えて付着させた後、焼成することにより行うことができる。形成される導電層は、酸化スズの中にリンがドープした構造をとる。また、該導電層は、アンチモンを実質的に含有しない。

導電層を形成する酸化スズの被覆量は適宜設定することができるが、二酸化チ 15 タンの表面積 1 m² 当り、SnO₂ として 0. 015 ~ 0. 3 g の範囲が好ましく、 0. 03 ~ 0. 3 g の範囲がより好ましく、 0. 05 ~ 0. 2 g の範囲が更に好ましい。この範囲であれば、通常、連続した良好な導電性が得られる。この範囲より少なすぎると連続した導電層の形成が困難となりやすく、所望の導電性が得られ難い。また、この範囲より多すぎると、二酸化チタン表面以外に、酸化スズ 20 が析出してその粒子塊を形成し経済的ではなく、導電性粉末の白色度の低下も起 こりやすい。

また、導電層中のリンの量は、適宜設定することができる。リンの量は、通常、酸化スズに対し、P/Sn 原子比として 0. 10 ~ 0. 50 の割合が好ましい。この範囲であれば、良好な導電性が得られる。この範囲より少なすぎても、多すぎても導電性が低下しやすい。リンの量は、P/Sn 原子比として 0. 13 ~ 0. 40 の割合がより好ましく、 0. 15 ~ 0. 30 の割合がさらに好ましい。

酸化スズとリンを含む導電層は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価 4 以下の金属元素の含有量が少ないものが好ましい。

連続した導電層の形成は、透過型電子顕微鏡写真で確認することができる。また、導電層の形成状態の指標として、下記式（3）により求められる導電層の比表面積を用いることができる。（3）式中の導電層形成成分の含有量は、酸化スズ（ SnO_2 としての量）とリン（ P_2O_5 としての量）との合計量である。

5 式（3）：導電層の比表面積（ m^2/g ）＝（導電性粉末（c）の比表面積
値）／（導電性粉末（c）1 g 中の導電層形成成分の含有量）

通常、導電層の比表面積が 7.0 m^2/g 程度以下であれば、導電層が連続的に形成されている。

なお、二酸化チタン及び白色導電性二酸化チタン粉末（c）の比表面積は BET 法により求めることができる。

白色導電性二酸化チタン粉末（c）において、酸化スズとリンを含む導電層を形成するための二酸化チタンは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価 4 以下の金属元素の含有量が少ないものが好ましい。具体的には、該二酸化チタンに含まれる不純物としての原子価 4 以下の金属元素の含有量が、式（2）で求められる（B）として 0.02 以下であることが好ましい。

式（2）：（B）＝ $(M'_{\text{1}}) \times (4 - n'_{\text{1}}) + (M'_{\text{2}}) \times (4 - n'_{\text{2}}) + (M'_{\text{3}}) \times (4 - n'_{\text{3}}) + (M'_{\text{4}}) \times (4 - n'_{\text{4}}) + \cdots + (M'_{\text{Y}}) \times (4 - n'_{\text{Y}})$

20 式（2）中、 M'_{1} 、 M'_{2} 、 M'_{3} 、 M'_{4} 、…、 M'_{Y} は、たとえば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価 4 以下のそれぞれの金属元素の、二酸化チタンの Ti に対する原子比である。 M'_{1} 、 M'_{2} 、 M'_{3} 、 M'_{4} 、…、 M'_{Y} は、二酸化チタンに含有する不純物である原子価 4 以下の金属元素の数に応じ、 M'_{Y} の Y は、1 以上の自然数をとり得る。

二酸化チタンに、原子価 4 以下の金属元素が含まれない場合は、 $M'_{\text{Y}} = 0$ となる。

n'_{1} 、 n'_{2} 、 n'_{3} 、 n'_{4} 、…、 n'_{Y} は、 M'_{1} 、 M'_{2} 、 M'_{3} 、 M'_{4} 、…、 M'_{Y} の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数（原子価）を示し、0 より

り大きく4以下の数値をとり得る。 n'_{γ} のYは、 M'_{γ} のYと同じ数値であり、1以上の自然数をとり得る。

例えば、ナトリウム、カリウムなどは原子価1、カルシウム、マグネシウム、亜鉛などは原子価2、アルミニウムなどは原子価3である。

5 また、鉄の原子価は2または3、ケイ素及びジルコニウムの原子価はそれぞれ2または4、ニオブの原子価は2～5である。これらの複数の原子価をとり得る金属元素の場合は、二酸化チタンに含まれるその元素の原子価の状態をXPS (X線光電子分光)、ESR (電子スピン共鳴)などで調べる。その結果、原子価が0より大きく4より小さい金属元素を導電性を阻害する不純物とし、原子価
10 が4の金属元素を導電性に影響を与えない不純物とし、一方、原子価が4より大きい金属元素は不純物としない。特に、原子価が0より大きく3以下の金属元素は、導電性阻害の影響力が大きい不純物である。

式(2)は、二酸化チタンに含まれる原子価4以下の金属元素である不純物の総含有量(B)を表している。不純物総含有量は、それぞれの不純物の導電性に
15 対する影響力の総和として、算出したものである。

具体的には、二酸化チタン表面に被覆される酸化スズ中のスズの価数4からそれらの金属元素の価数nを引いた値を、それぞれの金属元素の含有量に乘じることにより、それぞれの不純物の導電性に対する影響力を算出することができる。ここで、金属元素の含有量としては、酸化チタンのTiに対する原子比を用いる。

20 不純物の導電性に対する影響力の総和を不純物総含有量(B)とする。従って、不純物総含有量(B)は $\sum (M'_{\gamma}) \times (4 - n'_{\gamma})$ で表される。

上記の不純物総含有量(B)は、好ましくは0.02以下、より好ましくは0.015以下、更に好ましくは0.006以下である。原子価4以下の金属元素の二酸化チタン中の不純物総含有量が少なくとも前記範囲であれば所望の導電性が
25 得られるが、前記範囲より多すぎると、所望の導電性が得られにくくなる。

また、原子価が4より大きい金属元素はリンが酸化スズにドープされることにより発生する伝導電子の移動度を低下させるため、二酸化チタンとしては、原子価が4より大きい金属元素の化合物もできる限り含まないのが好ましい。このような金属元素としては、例えばニオブなどが挙げられる。また、二酸化チタンは、

リン、硫黄などの非金属元素（酸素は除く）の化合物もできる限り含まないのが好ましい。

より具体的には、二酸化チタンとしては、原子価4以下の金属元素、原子価が4より大きい金属元素及びリン、硫黄などの非金属元素（酸素は除く）を含めた
5 全不純物含有量が、無水酸化物換算で TiO_2 に対して 1.5 重量%以下、好ましくは 1.0 重量%以下、より好ましくは 0.5 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 重量%以下、即ち TiO_2 純度が 98.5 重量%以上、好ましくは 99.0 重量%以上、より好ましくは 99.5 重量%以上、さらに好ましくは 99.9 重量%以上の高品位のものが好適である。

10 白色導電性二酸化チタン粉末（c）で用いる二酸化チタンの粒子の形状及び大きさは、導電性フィラーとしての使用場面に応じて適宜選択することができる。粒子形状としては、たとえば、粒状、略球状、球状、針状、纖維状、柱状、棒状、紡錘状、板状、その他の類似形状のものを、いずれも用いることができる。これらの内、粒状乃至球状のものは、これを用いたプライマー塗料が塗装されたプラスチック製品をリサイクルする場合に人体に対する有害性が低い点から、好ましい。一方、針状乃至紡錘状などの軸比を有するものは、プライマー塗料の導電性の効率化を図り易い点から好ましい。

また、粒子の大きさとしては、粒状、略球状、球状のものでは 0.01 ~ 3 μm 程度の平均粒子径を持つものが好ましく、0.03 ~ 0.3 μm 程度の平均粒子径を持つものがより好ましい。一方、針状、纖維状、柱状、棒状、紡錘状などのアスペクト比（長さ対直径の比）を有するものの場合は、長さ 0.05 ~ 0.3 μm 程度、アスペクト比 3 以上程度、好ましくは 10 以上程度の紡錘状微粒子二酸化チタン、あるいは、長さ 1 ~ 10 μm 程度、アスペクト比 3 以上程度、好ましくは 10 以上程度の針状、棒状等の二酸化チタンがさらにより、二酸化チタンの粒子の形状及び大きさは電子顕微鏡写真より観測され、測定される。

また、二酸化チタンの好ましい比表面積は、粒子の形状や大きさによって異なる。粒状、略球状、球状の粒子では、0.5 ~ 16.0 m^2/g 程度の範囲が好ましく、4 ~ 6.0 m^2/g 程度の範囲がより好ましい。針状、纖維状、柱状、棒状の粒子では、0.3 ~ 2.0 m^2/g 程度の範囲が好ましく、1 ~ 1.5 m^2/g 程度

の範囲がより好ましい。また、紡錘状のものでは $10 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の範囲が好ましく、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の範囲がより好ましい。

白色導電性二酸化チタン粉末 (c) に用いる二酸化チタンの結晶系は、ルチル、アナタース、ブルッカイト、無定形のどの結晶系のものでも使用できるが、導電 5 層の主成分である酸化スズと同じ結晶系であるルチル型の二酸化チタンが導電性が発現しやすいため好ましい。

白色導電性二酸化チタン粉末 (c) を製造する際には、二酸化チタンに含まれる不純物としての原子価 4 以下の金属元素の含有量が、上記の式 (2) で求められる (B) として 0.02 以下、好ましくは 0.015 以下、より好ましくは 10 0.006 以下である二酸化チタンを用いることが重要である。

好ましい二酸化チタンとして、原子価 4 以下の金属元素、原子価が 4 より大きい金属元素及びリン、硫黄などの非金属元素（酸素は除く）を含めた全不純物含有量が、無水酸化物換算で、 TiO_2 に対して 1.5 重量% 以下、好ましくは 1.0 重量% 以下、より好ましくは 0.5 重量% 以下、さらに好ましくは 0.1 重量 15 % 以下の高品位二酸化チタンを挙げることができる。換言すると、この高品位二酸化チタンの TiO_2 純度は、98.5 重量% 以上、好ましくは 99.0 重量% 以上、より好ましくは 99.5 重量% 以上、さらに好ましくは 99.9 重量% 以上である。

このような二酸化チタンは、塩素法、硫酸法、火炎加水分解法、湿式加水分解 20 法、中和法、ソルーゲル法などの従来の二酸化チタンの製造において、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価 4 以下の金属元素、あるいは全不純物を特定量以下しか含有しない二酸化チタンを製造できる方法又は条件を選択することにより製造することができる。

また、不純物を特定量以上含む二酸化チタンを製造した後に、不純物含有の二 25 酸化チタンを酸またはアルカリで処理することにより、酸処理した後にアルカリ処理することにより、あるいはアルカリ処理した後に酸処理することにより、原子価 4 以下の金属元素、あるいは全不純物を上記範囲の量にまで除去することができる。使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、フロント酸などの無機酸が適当であり、通常これらの酸の 1 ~ 50 重量% 水溶液を用いる。アルカリとしては水酸化ナト

リウム、水酸化カリウムなどの10～50重量%水溶液を用いる。酸処理あるいはアルカリ処理は、二酸化チタンを前記酸溶液あるいはアルカリ溶液に投入し、1～3時間攪拌すればよく、必要に応じて50～90℃に加熱しながら攪拌してもよい。酸あるいはアルカリのそれぞれ単独処理で所望の品位の二酸化チタンが得られる。また、酸処理とアルカリ処理とを組み合せる場合には、より高品位の二酸化チタンが得られやすい。

このような二酸化チタンを水性懸濁液とし、この中にスズ化合物およびリン化合物を加えて、二酸化チタンの粒子表面にスズ化合物及びリン化合物を付着させる。

スズ化合物として、種々のものを使用し得るが、たとえば塩化第二スズ、塩化第一スズ、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウム、フッ化第一スズ、シュウ酸第一スズなどが挙げられる。また、リン化合物としては、たとえば三塩化リン、オルトリニ酸、リン酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸三ナトリウム、五塩化リンなどが挙げられる。これらのスズ化合物及びリン化合物は、それぞれ一種を又は二種以上を使用することができる。

スズ化合物及びリン化合物を付着させる方法としては、種々の方法があるが、本発明では、スズ化合物およびリン化合物を溶解した酸水溶液とアルカリ水溶液と別々に調製し、それらを、該水性懸濁液のpHを2～6の範囲又は8～12の範囲に維持しつつ加えることが好ましい。

水性懸濁液のpHが上記範囲内であれば、通常、良好な導電性が得られる。この範囲より低すぎても、高すぎてもスズ化合物、リン化合物が二酸化チタン粒子表面に付着しにくく、所望の導電性が得られにくく、不純物としての原子価4以下の金属の化合物の含有量が増加してしまう。二酸化チタン水性懸濁液のpHが8～12の範囲であれば、スズ化合物、リン化合物がより均一に付着するので好ましい。pHは9～10の範囲がより好ましい。酸性領域では2～3のpH範囲が好ましい。

水性懸濁液の二酸化チタン濃度は適宜設定することができ、25～300g/1程度が適当であり、50～200g/1程度が好ましい。また、水性懸濁液の

温度は室温～95℃程度の範囲で行うことができ、60～90℃程度の範囲が好ましい。室温は、通常、10～30℃程度である。

スズ化合物及びリン化合物は、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸などの無機酸、あるいは蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸に溶解して、酸水溶液を調製する。スズ化合物の添加量は、二酸化チタンに対し酸化スズを所定量被覆することができる量であればよい。二酸化チタン粒子の表面積1m²当りのSnO₂として好ましい範囲は0.015～0.3gに相当する量、より好ましい範囲は0.03～0.3gに相当する量、更に好ましい範囲は0.05～0.2gに相当する量である。また、リン化合物の添加量は、酸化スズに対し所定量ドープすることができる量であればよく、P/Sn原子比として好ましくは0.10～0.50の割合となる量、より好ましくは0.13～0.40の割合となる量、さらに好ましくは0.15～0.30の割合となる量である。酸水溶液中のスズ化合物、リン化合物のそれぞれの濃度は適宜設定することができる。

上記のスズ化合物及びリン化合物の酸水溶液を、中和して、pHを2～6の範囲又は8～12の範囲にするためには、アルカリ水溶液を使用する。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、アンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、ヒドラジン、ヒドロキシアミンなどの塩基性化合物の少なくとも一種の水溶液を用いることができる。

次に、二酸化チタンの表面にスズ化合物とリン化合物を付着させた生成物を分別し、600～925℃程度の温度で焼成する。分別は、通常、濾過により行い、必要に応じて洗浄して行う。中和剤としてアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩を使用する場合は、洗浄不足でアルカリ金属が該生成物に吸着し、残存すると導電性を低下させる原因となるのでアルカリ金属が残存しないように充分な洗浄を行うのが好ましい。

生成物の洗浄の程度は、濾液の比導電率で管理することができる。比導電率(単位 μ S/cm)が小さいほど洗浄が行われていることを示す。洗浄の程度として、濾液の比導電率が125 μ S/cm以下程度になるまで洗浄するのが好ましく、50 μ S/cm以下程度まで洗浄するのがより好ましい。

分別して得られる生成物は、必要に応じて乾燥した後、600～925℃程度、好ましくは750～925℃、より好ましくは800～900℃、更に好ましくは825～875℃の温度で焼成する。焼成は、酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気のいずれの雰囲気下でも行うことができる。例えば、空气中で焼成するものが、低成本である点から、有利である。また、空気を、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで希釈した低酸素濃度の雰囲気；窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気；あるいは水素、アンモニア、一酸化炭素などの還元雰囲気等の雰囲気下で焼成すると、良好な導電層が得られるため好ましい。低酸素濃度雰囲気下の酸素濃度としては、低成本及び良好な導電層の形成の点から、5～15容量%程度が好ましく、7～10容量%程度がより好ましい。焼成時間は、装置形式、処理量などによって変動するが、通常、1～8時間程度、好ましくは1～6時間程度が適当である。

焼成後取り出しができる温度まで冷却する。冷却には、焼成後直ちに急冷する方式と、被焼成物の物温を2時間以上かけてゆっくりと室温近くまで冷却する徐冷方式とを選択することができる。低酸素濃度雰囲気下、不活性ガス雰囲気下又は還元雰囲気下で焼成した後、そのままの状態で冷却する場合、急冷方式と徐冷方式には得られる導電性に大差なく安定している。一方、空气中で焼成した後そのままの状態で冷却する場合、急冷方式では徐冷方式に比べ良好な導電層が得られやすい。これらの点から、急冷方式は、いずれの雰囲気下であっても良好な導電層が得られるため好ましい。

上記の如く、600℃以上、好ましくは750℃以上、より好ましくは800℃以上の高温度にて、焼成することにより、被焼成物の粒子の粗大化や焼結を実質的に惹起することなく焼成でき、焼成時の雰囲気及び冷却方式を適宜選択することによって良好な導電層を容易に形成し得る。

冷却後、被焼成物を焼成装置から取り出した後、粉末にするために常法に従つて解碎処理を施すこともできる。解碎後、必要に応じて、解碎物のpH調整、不純物除去等をすることもできる。また、必要に応じて、解碎物の表面に湿式法又は乾式法等で有機物を処理することもできる。

かくして得られた白色導電性二酸化チタン粉末(c)の表面には、樹脂への分

散性の改善、導電性の経時安定性の改善などのために、有機物を付着させてもよい。有機物としては、例えば、ケイ素系、チタニウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、ジルコニウム・アルミニウム系などの有機金属化合物、ポリオールなどが挙げられる。これらの有機物を一種又は二種以上用いることができる。有
5 機物の含有量は、白色導電性二酸化チタン粉末（c）の表面積1m²に対して、通常、0.0001～0.4g程度であり、0.0006～0.2g程度が好ましい。

上記ケイ素系有機金属化合物としては、例えば、アミノプロピルトリエトキシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシラン、N-
10 フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリクロルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシランなどのシランカップリング剤；n-ブチルトリエトキシラン、イソブチルトリメトキシラン、n-ヘキシルトリメトキシラン、n-ヘキシルトリエトキシラン、n-
15 -オクチルトリメトキシラン、n-オクチルトリエトキシラン、n-デシルトリメトキシラン、n-オクタデシルトリメトキシラン、n-オクタデシルメチルジメトキシランなどのアルキルシラン類；フェニルトリエトキシランなどのフェニルシラン類；トリフルオロプロピルトリメトキシランなどのフルオロシラン類；メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、
20 メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンジオール、アルキル変性シリコーンオイル、アルキルアラルキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、両末端アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、両末端エポキシ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルなどのポリシロキサン類等が挙げられる。

25 上記チタニウム系有機金属化合物としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネ-

ト等のチタネートカップリング剤等が、挙げられる。

上記アルミニウム系有機金属化合物としては、例えば、アセトアルコキシリアルミニウムジイソプロピレート等のアルミネートカップリング剤等が挙げられる。

上記ジルコニウム系有機金属化合物としては、例えば、ジルコニウムトリプト
5 キシアセチルアセトネート、ジルコニウムトリプトキシステアレート等が挙げら
れる。

また、ポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロール
プロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

10 白色顔料 (d)

更に、白色導電性プライマー塗料組成物においては、得られる塗膜の白色度の
向上のために、(d) 白色顔料を配合することができる。

白色顔料 (d) としては、例えば、二酸化チタン、鉛白、亜鉛華、硫化亜鉛、
リトポンなどを挙げることができる。二酸化チタンとしては、例えば、ルチル型
15 ニ酸化チタン、アナタース型ニ酸化チタンなどを挙げることができる。これらの
内、耐薬品性、白色度の面からニ酸化チタンが好ましい。より好ましいものは、
内、耐薬品性、白色度の面からニ酸化チタンが好ましい。より好ましいものは、
平均粒子径が 0. 05 ~ 2. 0 μm 程度、特に 0. 1 ~ 1. 0 μm 程度であるル
チル型ニ酸化チタンである。

白色顔料 (d) として用いるニ酸化チタンの粒子形状としては、例えば、粒状、
20 略球状、球状、針状、繊維状、柱状、棒状、紡錘状、板状、その他の類似形状の
いずれであってもよい。特に、白色度の高い粒状、略球状、球状のニ酸化チタン
が好ましい。

白色導電性プライマー塗料の配合組成

25 本発明の白色導電性プライマー塗料組成物の配合組成は、(a) 塩素含有率が
10 ~ 40 重量% である塩素化ポリオレフィン樹脂と、アクリル樹脂、ポリエス
テル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の改質樹
脂との合計 100 重量部に対して、(b) 架橋剤を 5 ~ 50 重量部程度、並びに
(c) 白色導電性ニ酸化チタン粉末を 10 ~ 250 重量部程度である。この配合

組成は、固形分重量に基づく。

架橋剤（b）の配合量が5～50重量部程度の範囲内にあれば、組成物の硬化性が十分であり、又耐水性等の塗膜性能を向上させることができる。

また、白色導電性二酸化チタン粉末（c）の配合量が10～250重量部程度の範囲内にあることにより、塗膜に十分な導電性を付与することができるので、該塗膜上に上塗り塗料組成物を静電塗装することができる。また、塗料組成物の貯蔵安定性を損なうことがなく、又塗膜の明度、仕上がり外観等に優れる。

架橋剤（b）の配合割合は、樹脂成分（a）の固形分合計100重量部に対して、好ましくは10～45重量部程度である。また、白色導電性二酸化チタン粉末（c）の配合割合は、樹脂成分（a）の固形分合計100重量部に対して、好ましくは50～200重量部程度である。

また、前記の通り、本発明の白色導電性プライマー塗料組成物においては、塗膜の白色度を向上させるために、白色顔料（d）を配合することができる。白色顔料（d）の配合量は、通常、樹脂成分（a）の固形分100重量部あたり、200重量部程度以下、好ましくは20～180重量部程度、より好ましくは30～130重量部程度の範囲内である。

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物は、以上に述べた各成分を、既知の方法で、有機溶剤、水又はこれらの混合物中に、溶解又は分散させて、固形分含量を15～60重量%程度に調節することにより調製することができる。本発明のプライマー塗料組成物は、有機溶剤型及び水性型のいずれであってもよいが、VOCを低減できる点から水性白色導電性プライマー塗料組成物であることが好ましい。

有機溶剤としては、各成分製造時に用いたものを、そのまま用いてもよいし、適宜追加してもよい。

本発明組成物に使用できる有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶媒；イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール系溶媒；n-ヘプタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；トルエン、

キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；N-メチル-ピロリドン等のその他の溶媒等を挙げることができる。

白色導電性プライマー塗料組成物の塗装方法

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物を塗装する基材としては、各種プラ

5 スチック基材が挙げられる。

プラスチック基材の材質としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数2～10のオレフィンの少なくとも1種を重合せしめてなるポリオレフィンが特に好適であるが、これらに限られるものではなく、ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂、ナイロンなどの材質であってもよい。

10 また、これらのプラスチック基材は、予め、それ自体既知の方法で、脱脂処理、水洗処理などを適宜行っておくことができる。

プラスチック基材の具体例としては、特に限定されないが、例えば、バンパー、spoiler、グリル、フェンダーなどの自動車外装部、家庭電化製品の外装部などに使用される各種プラスチック部材などが挙げられる。

15 白色導電性プライマー塗料組成物の塗装は、通常、粘度12～18秒／フォードカップ#4／20°C程度に調整して、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、浸漬塗装などの塗装方法により、プラスチック基材表面に、塗装することができる。塗装膜厚は、硬化膜厚として、通常、5～50 μm程度、好ましくは10～45 μm程度の範囲である。

20 この白色導電性プライマー塗料組成物の塗膜を、室温放置、予備加熱又は加熱硬化することにより、通常、表面電気抵抗値が10⁹ Ω／□未満である未硬化又は硬化塗膜を形成することができる。表面電気抵抗値が10⁹ Ω／□未満であることにより、該塗膜上に、例えば、着色塗料組成物又は／及びクリヤ塗料組成物等の上塗り塗料組成物の静電塗装が可能となる。

25 白色導電性プライマー塗料組成物の塗装後の塗膜に、予備加熱又は加熱硬化を施す手段としては、既知の加熱手段を用いることができ、例えば、エアプロー、赤外線加熱、遠赤外線加熱、誘導加熱、誘電加熱等を挙げることができる。また、必要に応じて、プラスチック基材を加温しておいてもよい。

本発明白色プライマー塗料組成物は、JIS Z 8729に規定されるL*

$a^* b^*$ 表色系に基づく明度 (L*値) として 80 以上という白色度が高い塗膜を形成できる。

この明度は、次のようにして測定できる。即ち、該塗料組成物を、プラスチック基材に、硬化膜厚が 20 μm 程度となるようにスプレー塗装し、次いで 80 ~ 120 °C 程度の温度で 20 ~ 40 分間程度加熱硬化して得られた塗膜の明度 (L* 値) を、測色計を用いて、測定できる。測色計としては、例えば「カラーコンピュータ SM-7」(商品名、スガ試験機(株)製) が挙げられる。

本発明の白色導電性プライマー塗料組成物を用いる、下記の 3 コート 1 ベーク又は 3 コート 2 ベークによる複層塗膜形成方法 I 及び II により、プラスチック基材表面上に、明るい色調の複層塗膜を形成することができる。

複層塗膜形成方法 I は、

- (1) プラスチック基材に、本発明の白色導電性プライマー塗料組成物を、通常、硬化膜厚で 5 ~ 50 μm 程度、好ましくは 10 ~ 40 μm 程度となるように塗装する工程、
- (2) 該プライマー塗料組成物の未硬化塗膜上に、着色ベース塗料組成物を、通常、硬化膜厚で 5 ~ 30 μm 程度、好ましくは 10 ~ 25 μm 程度となるように静電塗装する工程、
- (3) 該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、クリヤ塗料組成物を、通常、硬化膜厚で 5 ~ 50 μm 程度、好ましくは 10 ~ 40 μm 程度となるように静電塗装する工程、次いで
- (4) 上記プライマー塗料組成物、着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる 3 層塗膜を、同時に加熱硬化する工程、を含む 3 コート 1 ベークによる塗膜形成方法である。

上記塗膜形成方法 I において、プライマー塗料組成物、着色塗料組成物及びクリヤ塗料組成物の塗装後に、必要に応じて、放置又は予備加熱してもよい。放置は、通常、室温で、1 ~ 20 分程度行う。また、予備加熱は、通常、40 ~ 120 °C 程度の温度で、1 ~ 20 分程度加熱して行なう。

また、プライマー塗料組成物、着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる 3 層塗膜の加熱硬化は、通常、60 ~ 140 °C 程度の温度で、10 ~ 60

分間程度加熱することにより、行うことができる。加熱硬化は、好ましくは、80～120℃程度の温度で、10～40分間程度行う。

複層塗膜形成方法IIは、

- (1)プラスチック基材に、本発明の白色導電性プライマー塗料組成物を、通常、
5 硬化膜厚で5～50μm程度、好ましくは10～40μm程度となるように塗装し、加熱硬化する工程、
- (2)該プライマー塗料組成物の硬化塗膜上に、着色ベース塗料組成物を、通常、
10 硬化膜厚で5～30μm程度、好ましくは10～25μm程度となるように静電塗装する工程、
- (3)該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、クリヤ塗料組成物を、通常、硬化膜厚で5～50μm程度、好ましくは10～40μm程度となるように静電塗装する工程、次いで
15 (4)上記着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる2層塗膜を、同時に加熱硬化する工程、を含む3コート2ペークによる塗膜形成方法である。
- 15 上記塗膜形成方法IIにおいて、プライマー塗料組成物の加熱硬化は、通常、60～140℃程度の温度で、10～60分間程度加熱することにより、行うことができる。加熱硬化は、好ましくは、80～120℃程度の温度で、10～40分間程度行う。

また、各塗料組成物の塗装後に、必要に応じて、放置又は予備加熱してもよい。
20 放置は、通常、室温で、1～20分程度行う。また、予備加熱は、通常、40～120℃程度の温度で、1～20分程度加熱して行なう。

また、着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる2層塗膜の加熱硬化は、通常、60～140℃程度の温度で、10～60分間程度加熱することにより、行うことができる。加熱硬化は、好ましくは、80～120℃程度の温度で、10～40分間程度行う。

上記方法I及びIIにおける着色ベース塗料組成物としては、上塗りベースコート用の着色塗料としてそれ自体公知の塗料組成物をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂、架橋剤及び着色顔料を、水及び／又は有機溶剤に溶解又は分散させて得られる塗料組成物を、好適に使用できる。

上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基などを挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化

5 ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などを挙げることができる。

また、着色ベース塗料組成物には、必要に応じて、メタリック顔料、マイカ顔料、体质顔料、染料等を適宜配合することができる。これらの内、メタリック顔料を配合した場合には、緻密感を有するメタリック調の塗膜を形成でき、又マイカ顔料を配合すれば、シルキーなパール調の塗膜を形成することができる。

10 上記方法 I 及びIIにおけるクリヤ塗料組成物としては、上塗りクリヤコート用の塗料組成物としてそれ自体公知の塗料をいずれも使用できる。例えば、架橋性官能基を有する基体樹脂及び架橋剤を、水及び／又は有機溶剤に溶解又は分散させて得られる塗料組成物を、好適に使用できる。

上記基体樹脂が有する架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基などを挙げることができる。基体樹脂の種類としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ブロック化

15 ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などを挙げることができる。

また、クリヤ塗料組成物には、必要に応じて、透明性を阻害しない程度に着色

20 顔料、メタリック顔料、体质顔料、染料、紫外線吸収剤等を適宜配合することができる。

発明の効果

本発明によれば、以下の如き格別な効果が得られる。

25 (1) 本発明塗料組成物において、導電性フィラーとして用いる白色導電性二酸化チタン粉末 (c) は、有害なアンチモンを含有していない。従って、本発明組成物は、無公害型である。

(2) 白色導電性二酸化チタン粉末 (c) が、二酸化チタン粒子表面に安定した導電層を有しているので、これを含有する本発明白色導電性プライマー塗料組

成物によれば、通常、表面電気抵抗値が $10^9 \Omega$ /□未満である未硬化又は硬化塗膜を形成することができる。従って、該塗膜上に、例えば、着色塗料又は、及びクリヤ塗料等の上塗り塗料組成物を、塗着効率に優れた静電塗装により塗装することができる。よって、環境への塗料の排出を著しく低減できる。

5 また、本発明塗料組成物は、水性塗料組成物とすることによって、環境への有機溶剤の排出を低減できる。

(3) また、本発明プライマー塗料組成物を、プラスチック基材に塗装、加熱して得られる硬化塗膜は、JIS Z 8729に規定されるL* a* b*表色系に基づく明度(L*値)で80以上という高い白色度を有する。従って、該塗膜
10 の上層塗膜の明度等の色調に、悪影響を及ぼすことが殆どない。

(4) また、本発明プライマー塗料組成物は、特定の樹脂成分(a)及び架橋剤(b)を併用するので、プラスチック基材に対する付着性、耐水性等の塗膜性能に優れる。

(5) 本発明複層塗膜形成方法によれば、マンセル表色系に基づく明度(N
15 値)が8.0以上、更には8.3以上という明るい色調を有する複層塗膜を、3
コート1ペーク方式又は3コート2ペーク方式により、形成できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準による。
20

製造例 1

白色導電性二酸化チタン粉末(c)の製造

原料として、塩素法で製造した、平均粒径が $0.25 \mu\text{m}$ の高品位ルチル型二酸化チタン粉末を用いた。この二酸化チタンは、不純物としての原子価4以下の
25 金属元素としてケイ素(4価)が二酸化チタンのTiに対する原子比で0.00
027含まれていたが、式(2)で求められる(B)は0であった。不純物として原子価4以下の金属元素以外の元素(酸素は除く)として、硫黄(6価、非金属元素)が SO_3 として0.02%含まれ、 TiO_2 純度は99.96%であった。BET法で求めた比表面積は $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この高品位ルチル型二酸化チタン粉末100gを、水中に投入して濃度100g／lの懸濁液とした。塩酸水溶液を添加して系のpHを2～3に調整し、70℃に加熱した後、この中に塩化スズ(SnCl₄)50%水溶液173g、85%リン酸(H₃PO₄)6.1gおよび12N-塩酸溶液75mlを混合した溶液5と水酸化ナトリウム水溶液とを該懸濁液のpHを2～3に維持するように60分間に亘って並行添加して、リン酸を含有する酸化スズの水和物からなる被膜層を、二酸化チタン粉末上に形成させた。この懸濁液の最終pHは2であった。さらに、懸濁液を、70℃に維持したまま20分間攪拌して熟成させた。

次に、被覆された二酸化チタン粉末を濾過し、濾液の比導電率が50μS／cmになるまで洗浄した後、120℃で一晩乾燥して被覆された二酸化チタン粉末を回収した。回収された被覆された二酸化チタン粉末を電気炉に入れ、850℃にて1時間空气中で焼成し、次いでパルペライザーにて解碎して、白色導電性二酸化チタン粉末（これを導電性フィラーNo. 1とする）を得た。

この導電性フィラーNo. 1に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積1m²当りSnO₂として0.076gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、導電性フィラーNo. 1に含まれる不純物としての原子価4以下の金属元素は検出限界以下であり、即ち式（1）で求められる（A）は0であった。

製造例2

20 白色導電性二酸化チタン粉末（c）の製造

製造例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに少量のアルミニナを含有する平均粒径が0.25μmのルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、白色導電性二酸化チタン粉末（これを導電性フィラーNo. 2とする）を得た。

25 用いた二酸化チタンは、塩素法で製造したものであり、アルミニウム（3価）の含有量は二酸化チタンのTiに対する原子比で0.005であり、その他の原子価4以下の金属元素は検出されず、式（2）で求められる（B）は0.005であった。また、原子価4以下の金属元素以外の元素（酸素は除く）は検出されず、TiO₂純度は99.7%であり、BET法で求めた比表面積は6.8m²／

g であった。

この導電性フィラーNo. 2に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1 m²当り SnO_2 として 0. 074 g であり、リンは酸化スズに対して P/Sn 原子比で 0. 17 の割合であった。また、この試料 B に含まれるアルミニウム（3 倍）の Sn に対する原子比は 0. 019 であり、式（1）で表される（A）は 0. 019 であった。

製造例 3

白色導電性二酸化チタン粉末（c）の製造

製造例 1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに少量のアルミニウムを含有する平均粒径が 0. 25 μm のルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、白色導電性二酸化チタン粉末（これを導電性フィラーNo. 3 とする）を得た。

用いた二酸化チタンは、塩素法で製造したものであり、アルミニウム（3 倍）の含有量は二酸化チタンの Ti に対する原子比で 0. 015 であり、その他の原子価 4 以下の金属元素は検出されず、式（2）で求められる（B）は 0. 015 であった。また、原子価 4 以下の金属元素以外の元素（酸素は除く）として、リン（5 倍、非金属元素）が P_2O_5 として 0. 1 % 含まれ、 TiO_2 純度は 99. 0 % であり、BET 法で求めた比表面積は 7. 1 m^2/g であった。

この導電性フィラーNo. 3 に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1 m²当り SnO_2 として 0. 070 g であり、リンは酸化スズに対して P/Sn 原子比で 0. 17 の割合であった。また、この導電性フィラーNo. 3 に含まれるアルミニウム（3 倍）の Sn に対する原子比は 0. 057 であり、その他の原子価 4 以下の金属元素は検出されず、式（1）で求められる（A）は 0. 057 であった。

25 製造例 4

白色導電性二酸化チタン粉末（c）の製造

（1）高品位の針状酸化チタン粉末を、以下の様にして、調製した。

微粒子含水二酸化チタンを TiO_2 として 4 重量部、塩化ナトリウム 4 重量部およびリン酸水素ナトリウム ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1 重量部を均一に混合

してルツボに入れ、電気炉にて825℃で3時間焼成した。その後焼成物を水中に投入して1時間煮沸した後濾過、洗浄して可溶性塩類を除去した。このようにして得られた針状酸化チタンは長さ3～5μm、直径0.05～0.07μmのものであり、このものの成分を分析した結果不純物としてナトリウム分をNa₂Oとして3.8%、リン分をP₂O₅として4.4%含み、TiO₂純度は91.0%であった。なお、微粒子含水二酸化チタンは、TiO₂として200g/1の濃度の四塩化チタン水溶液を30℃に保持しながら水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、このコロイド状水酸化チタンを70℃で5時間熟成しその後120℃で乾燥して得られたルチル型の微少チタニアであった。

次に、前記の針状酸化チタンを水中に投入して水懸濁液とし、この中に水酸化ナトリウム水溶液(200g/1)を添加して系のpHを13.0に調整した。その後90℃に加熱して2時間攪拌してアルカリ処理を行い、次に塩酸水溶液(100g/1)を添加して系のpHを7.0に調整した後濾過し、濾液の比導電率が50μS/cmになるまで洗浄した。引続き次のような酸処理をした。

得られた濾過ケーキを再び水中に投入して水懸濁液とした後、塩酸水溶液(100g/1)を添加して系のpHを1.0に調整し、90℃に加熱して2時間攪拌後濾過し、濾液の比導電率が50μS/cmになるまで洗浄した。

以上のようにして処理された針状酸化チタンの成分を分析した結果、不純物としての原子価4以下の金属元素は検出限界以下であり、式(2)で求められる(B)は0であった。不純物として原子価4以下の金属元素以外の元素(酸素は除く)として、リン(5価、非金属元素)がP₂O₅として0.1%含まれ、TiO₂純度は99.9%であった。また、この針状酸化チタンのBET法で求めた比表面積は11.5m²/gであった。

(2) 製造例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに、上記(1)で得た高品位の針状酸化チタン粉末を用い、また、塩化スズ(SnCl₄)50%水溶液173gの代わりに307g、85%リン酸(H₃PO₄)6.1gの代わりに10.8gをそれぞれ使用したこと以外は同様に処理して、白色導電性二酸化チタン粉末(これを導電性フィラーNo.4とする)を得た。

この導電性フィラーNo. 4に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積1m²当りSnO₂として0.077gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この導電性フィラーNo. 4に含まれる原子価4以下の金属元素は検出されず、式(1)で表される(A)は0であった。

5 製造例5

比較例用導電性フィラーの製造

製造例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに平均粒径が0.25μmの顔料用のルチル型二酸化チタン粉末を使用したこと以外は同様に処理して、導電性フィラーNo. 5を得た。

10 用いた二酸化チタンは、二酸化チタンのTiに対する原子比で、アルミニウム(3価)を0.034含有し、ケイ素(4価)を0.0027含有し、その他の原子価4以下の金属元素は検出されず、式(2)で求められる(B)は0.034であった。また、原子価4以下の金属元素以外の元素(酸素は除く)として、リン(5価、非金属元素)がP₂O₅として0.1%含まれ、TiO₂純度は97.15 6%であり、BET法で求めた比表面積は12.4m²/gであった。

この導電性フィラーNo. 5に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積1m²当りSnO₂として0.040gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この導電性フィラーNo. 5に含まれるアルミニウム(3価)のSnに対する原子比は0.12であり、ケイ素(4価)が20 0.0080であり、その他の原子価4以下の金属元素は検出されず、式(1)で表される(A)は0.12であった。

製造例6

比較例用導電性フィラーの製造

製造例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに酸化亜鉛を含むルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、導電性フィラーNo. 6を得た。

用いた二酸化チタンは、硫酸法で製造したものであり、二酸化チタンのTiに対する原子比で、亜鉛(2価)が0.007、ナトリウム(1価)が0.003、アルミニウム(3価)が0.003、ケイ素(4価)が0.0027含まれてお

り、その他の原子価4以下の金属元素は検出されず、式(2)で求められる

(B)は0.026であった。また、原子価4以下の金属元素以外の元素(酸素は除く)として、リン(5価、非金属元素)がP₂O₅として0.2%、ニオブ(5価)がNb₂O₅として0.2%含まれ、TiO₂純度は98.4%であり、

5 BET法で求めた比表面積は6.7m²/gであった。

この導電性フィラーNo.6に含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積1m²当りSnO₂として0.075gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、酸化スズのSnに対する原子比でこの導電性フィラーNo.6に含まれる亜鉛(2価)は0.025であり、ナトリウム

10 (1価)は0.016であり、アルミニウム(3価)は0.01であり、ケイ素(4価)が0.017であり、その他の原子価4以下の金属元素は検出されず、式(1)で求められる(A)は0.108であった。

製造例7

水性塗料用塩素化ポリオレフィン樹脂の製造

15 塩素化ポリプロピレン(塩素含有率15%、マレイン酸変性量2.0%、ケン化価30mgKOH/g、重量平均分子量80,000)500部、n-ヘプタン150部、N-メチルピロリドン50部からなる混合物(50℃)に、ジメチルエタノールアミン12部、及びノニオン系界面活性剤(商品名「ノイゲンEA-140」、第1工業薬品(株)製)5部を仕込み、同温度で1時間攪拌した
20 後、脱イオン水2,000部を徐々に仕込み、さらに1時間攪拌を行った。次に、70℃の温度で減圧して、n-ヘプタン及び脱イオン水の合計600部を留去して、固体分24%の塩素化ポリオレフィンエマルションNo.1を得た。

製造例8

水性塗料用塩素化ポリオレフィン樹脂の製造

25 塩素化ポリプロピレン(塩素含有率35%、マレイン酸変性量1.9%、ケン化価28mgKOH/g、重量平均分子量60,000)を用いて、製造例7と同様にして、固体分24%の塩素化ポリオレフィンエマルションNo.2を得た。

製造例9

水性塗料用アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器等の備わったアクリル樹脂反応槽に、エチレングリコールモノブチルエーテル40部、イソブチルアルコール30部を仕込み、加熱攪拌し、100℃に達してから下記の単量体等の混合物を3時間かけて滴下した。

5	スチレン	10部
	メチルメタクリレート	38部
	n-ブチルアクリレート	25部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20部
	アクリル酸	7部
10	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1部
	イソブチルアルコール	5部。

滴下終了後、更に30分間100℃に保持した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部とエチレングリコールモノブチルエーテル10部との混合物である追加触媒溶液を1時間要して滴下した。さらに100℃で1時間攪拌を続けた後、冷却し、イソブチルアルコール15部を加え、75℃になったところでN, N-ジメチルアミノエタノール4部を加え、30分間攪拌して固形分50%の水溶性の水酸基及びカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液を得た。このアクリル樹脂の水酸基価は86mg KOH/g、酸価は54.5mg KOH/g、数平均分子量は20,000であった。

20 製造例10

有機溶剤型塗料用ポリエステル樹脂溶液の製造

無水フタル酸240部、トリメチロールプロパン230部及びヤシ油脂肪酸175部を、常法により、エステル化反応させて、ポリエステルポリオール樹脂溶液を得た。この樹脂の水酸基価は80mg KOH/g、酸価は15mg KOH/g、数平均分子量は8,000であった。

実施例1

白色導電性プライマー塗料の製造

製造例9で得られたアクリル樹脂溶液18部（固形分）に対し、導電性フィラーノ.1を153部加え、更に脱イオン水176部及び1mmΦのガラスピ

ズ306部を加え、シェーカー分散機で30分間攪拌した後、ガラスピースを除去して、分散ペーストとした。

この分散ペーストに対し、塩素化ポリオレフィンエマルションN○. 1を47部（固体分）、ウレタンエマルション（注1）を35部（固体分）加えて、攪拌5翼式ミキサー（商品名「TKパイプラインホモミクサーSL型」、特殊機化工業（株）製、攪拌翼40mmΦ）で十分に攪拌した。更に、塗装直前に、親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート（注2）を18部（固体分）加えて、攪拌翼式ミキサーで十分に攪拌し、粘度を15秒／フォードカップ#4／20℃に調整し、水性の白色導電性プライマー塗料N○. 1を得た。

10 上記（注1）及び（注2）は下記のものを示す。

（注1）ウレタンエマルション：商品名「サンプレンUX-5100A」、三洋化成工業（株）製。

（注2）親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート：商品名「バイヒジュール3100」、住化バイエルウレタン（株）製。

15 実施例2～4

白色導電性プライマー塗料の製造

実施例1と同様の操作にて、表1の配合内容に従って、水性の白色導電性プライマー塗料N○. 2～N○. 4を得た。

実施例5

20 白色導電性プライマー塗料の製造

製造例10で得られたポリエステル樹脂18部（固体分）に対し、導電性フィラN○. 1を153部加え、分散適正粘度になるまでトルエンを加えた後、シェーカー分散機で30分間攪拌して、分散ペーストとした。

この分散ペーストに対し、有機溶剤型塗料用の塩素化ポリオレフィンN○. 325（注3）を59部（固体分）、製造例10で得られたポリエステル樹脂23部（固体分）、ヘキサメチレンジイソシアヌレート（注4）18部（固体分）を加えて、攪拌翼式ミキサーで十分に攪拌し、粘度を15秒／フォードカップ#4／20℃に調整し、有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料N○. 5を得た。

上記（注3）及び（注4）は下記のものを示す。

(注3) 有機溶剤型塗料用の塩素化ポリオレフィンNo. 3: マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液、塩素含有率20%、酸価35mg KOH/g、重量平均分子量60,000。

(注4) ヘキサメチレンジイソシアヌレート: 商品名「スマッシュールN 3305 0」、住化バイエルウレタン(株)製。

実施例1～5の白色導電性プライマー塗料の組成を、表1に示す。

表 1

実施例	1	2	3	4	5
白色導電性プライマー塗料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
塩素化ポリオレフィンエマルションNo. 1	47	47			
塩素化ポリオレフィンエマルションNo. 2			47	47	
塩素化ポリオレフィンNo. 3(注3)					59
製造例9のアクリル樹脂	18	18	18	18	
製造例10のポリエステル樹脂					41
ウレタンエマルション(注1)	35	35	35	35	
親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート(注2)	18	18	18	18	
ヘキサメチレンジイソシアヌレート(注4)					18
導電性フラー-No. 1	153				153
導電性フラー-No. 2		153			
導電性フラー-No. 3			153		
導電性フラー-No. 4				94	
ルチル型二酸化チタン(注5)				59	

表1における配合割合は、全て固形分の重量部を示す。

表1において、(注5)は下記のものを示す。

(注5) ルチル型二酸化チタン: 商品名「JR-903」、ティカ社製。

比較例1～4

白色導電性プライマー塗料の製造

実施例1と同様の操作にて、表2の配合内容に従って、比較用白色導電性プライマー塗料No. 6～No. 9を得た。

但し、比較例4においては、樹脂成分及び顔料成分を混合する際、二酸化スズ/アンチモンで表面被覆された針状二酸化チタンの形状を維持するために、攪拌機として、シェーカー分散機に代えて、攪拌翼式ミキサーを用いた。

比較例5

白色導電性プライマー塗料の製造

製造例 10 で得られたポリエステル樹脂 18 部（固体分）に対し、導電性フィラ No. 5 を 153 部加え、分散適正粘度になるまでトルエンを加えた後、シェーカー分散機で 30 分間攪拌して、分散ペーストとした。

5 この分散ペーストに対し、有機溶剤型塗料用の塩素化ポリオレフィン No. 3 (注 3) を 59 部（固体分）、製造例 10 で得られたポリエステル樹脂 23 部（固体分）、ヘキサメチレンジイソシアヌレート（注 4）18 部（固体分）を加えて、攪拌翼式ミキサーで十分に攪拌し、粘度を 15 秒／フォードカップ #4 / 20 °C に調整し、有機溶剤型の比較用白色導電性プライマー塗料 No. 10 を得
10 た。

比較例 1 ~ 5 の白色導電性プライマー塗料の組成を、表 2 に示す。

表 2

比 較 例	1	2	3	4	5
白色導電性プライマー塗料	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
塩素化ポリオレフィンエマルション No. 1	47		47	47	
塩素化ポリオレフィンエマルション No. 2		47			
塩素化ポリオレフィン No. 3 (注 3)					59
製造例 9 のアクリル樹脂	18	18	18	18	
製造例 10 のポリエステル樹脂					41
ウレタンエマルション (注 1)	35	35	35	35	
親水性ヘキサメチレンジイソシアヌレート (注 2)	18	18	18	18	
ヘキサメチレンジイソシアヌレート (注 4)					18
導電性フィラ-No. 5	153				153
導電性フィラ-No. 6		153			
導電性カーボン (注 6)			2.9		
二酸化スズ／アンチモンで表面被覆された針状二酸化チタン (注 7)				118	
ルチル型二酸化チタン (注 5)			153	153	

表 2 における配合割合は、全て固体分の重量部を示す。

25 表 2 において、(注 6) 及び (注 7) は下記のものを示す。

(注 6) 導電性カーボン：商品名「ケッテンブラック E C 6 0 0 J」、ライオン（株）製。

(注 7) 二酸化スズ／アンチモンで表面被覆された針状二酸化チタン：商品名

「デントールWK 500」、大塚化学（株）製。

塗装試験

実施例1～5で得た本発明の白色導電性プライマー塗料No. 1～No. 5、及び比較例1～5で得た比較用白色導電性プライマー塗料No. 6～No. 10 5について、下記塗装工程1及び2に従って、複層塗膜を形成し、その塗膜性能を調べた。

塗装工程1：プラスチック基材として、黒色のポリプロピレンをバンパー形状に成型加工したのち、脱脂処理したものを用い、これに白色プライマー塗料No. 1～10を、硬化膜厚で20μmになるようにエアスプレー塗装した。この塗装 10塗膜を、室温で1分間放置してから、80℃で3分間予備加熱した後、120℃で20分間加熱硬化した。この塗膜について、下記L*値及び表面電気抵抗値の評価確認を行った。

塗装工程2：工程1で得られた硬化塗膜上に、水性熱硬化性透明着色塗料（商品名「WBC-710マイカベース」、関西ペイント（株）製）を硬化膜厚が1 155～20μmになるように静電塗装し、80℃、3分間予備加熱した後、その未硬化透明着色塗膜上に、有機溶剤型のアクリル樹脂・ウレタン樹脂系熱硬化性クリヤ塗料（商品名「ソフレックス#520クリヤ」、関西ペイント（株）製）を硬化膜厚が25μmになるように静電塗装し、室温で5分間放置してから、12 0℃で30分間加熱して、着色塗膜及びクリヤ塗膜を同時に硬化して、複層塗膜 20を形成した。

上記L*値及び表面電気抵抗値は、下記試験方法により、調べた。

L*値：白色導電性プライマー塗料の塗膜を、120℃で20分間加熱硬化したのち、測色計（商品名「カラーコンピュータSM-7」、スガ試験機（株）製）を用いてJIS Z 8729に規定されるL*a*b*表色系に基づくL*値 25を測定した。

表面電気抵抗値：白色導電性プライマー塗料を塗装し、加熱硬化後の塗膜の表面電気抵抗値を、電気抵抗測定機（商品名「MODEL 150」、TREK社製）で測定した。測定値が10⁹Ω/□未満であれば、透明着色塗料の静電塗装が可能である。

実施例1～5の本発明白色導電性プライマー塗膜の試験結果を、表3に示す。

表 3

実施例	1	2	3	4	5
白色導電性プライマー塗料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
L*値	82	81	86	88	83
表面電気抵抗値(Ω/□)	1×10^7	1×10^7	1×10^8	7×10^8	1×10^8

5

比較例1～5の比較用白色導電性プライマー塗料を用いて形成した複層塗膜の試験結果を、表4に示す。

表 4

比較例	1	2	3	4	5
白色導電性プライマー塗料	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
L*値	78	76	61	55	80
表面電気抵抗値(Ω/□)	1×10^{10}	3×10^{10}	1×10^8	1×10^8	1×10^{10}

10

15

20

25

尚、上記塗装試験の塗装工程2において、比較用白色導電性プライマー塗料No. 6、No. 7及びNo. 10については、該プライマー塗膜の表面電気抵抗値が、 10^{10} Ω/□以上と高いため、着色塗料及びクリヤ塗料を静電塗装することができなかった。

実施例1～5及び比較例3～4の各白色導電性プライマー塗料を用いて、上記塗装工程1及び2に従って得られた複層塗膜No. 1～No. 7について、塗膜外観、JIS Z 8721に規定されるマンセル表色系に基づくN値、付着性及び耐水性の塗膜性能を、下記試験方法により調べた。

塗膜外観：基材の垂直部において、塗膜のタレ、戻り及びフクレの異常発生の有無を目視にて、下記基準により評価した。

Aは上記異常が全く認められないことを、Bはタレ、戻り及びフクレの少なくとも一つの異常が認められたことを、Cはタレ、戻り及びフクレの少なくとも一つの異常の発生が著しいことを、それぞれ示す。

JIS Z 8721に規定されるマンセル表色系に基づくN値：白色プライマー塗膜、透明着色塗膜及びクリヤ塗膜の3層からなる複層塗膜において、マンセルチャートのN値を求めた。0が黒であり、10が純白である。

付着性：白色導電性プライマー塗膜、透明着色塗膜及びクリヤ塗膜の3層から

なる複層塗膜において、素地に達するようにカッターで切り込みを入れて2mm幅のゴバン目を100個作り、その表面に粘着テープを粘着し、20℃において急激に剥離した後のゴバン目塗膜100個中の残存数を調べた。残存数が、多いほど、付着性が優れる。

5 耐水性：白色導電性プライマー塗膜、透明着色塗膜及びクリヤ塗膜の3層からなる複層塗膜において、40℃温水に240時間浸漬したあと、素地に達するようにカッターで切り込みを入れて2mm幅のゴバン目を100個作り、その表面に粘着テープを粘着し、20℃において急激に剥離した後のゴバン目塗膜100個中の残存数を調べた。残存数が、多いほど、耐水性が優れる。

10 複層塗膜の性能試験の結果を、表5に示す。

表 5

白色導電性 プライマー-塗料	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	3	4
複層塗膜No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
塗膜外観	A	A	A	A	A	A	A
N値	8.5	8.5	9.0	9.0	8.5	6.0	5.5
付着性	100	100	100	100	100	100	100
耐水性	100	100	100	100	100	100	100

15

20

25

請求の範囲

1. (a) 塩素含有率が10～40重量%である塩素化ポリオレフィン樹脂と、
アクリル樹脂、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる
5 少なくとも一種の改質樹脂との樹脂混合物100重量部、

(b) 架橋剤5～50重量部、並びに
(c) 二酸化チタン粒子表面に、酸化スズ及びリンを含む導電層を有し、且つ不
純物としての原子価4以下の金属元素の含有量が、下記式(1)で求められる
(A) として0.1以下である白色導電性二酸化チタン粉末10～250重量部
10 を含有することを特徴とする白色導電性プライマー塗料。

式(1) : $(A) = (M_1) \times (4-n_1) + (M_2) \times (4-n_2) + (M_3) \times (4-n_3) + (M_4) \times (4-n_4) + \cdots + (M_x) \times (4-n_x)$

式(1)中、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、白色導電性二酸化チタン粉末中の
酸化スズのSnに対する原子価4以下の金属元素のそれぞれの原子比である。 n
15 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する
金属元素のそれぞれの価数を示す。 M_x 及び n_x の各Xは、白色導電性二酸化チタ
ン粉末に含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

2. (a) 成分における、塩素化ポリオレフィン樹脂と、改質樹脂との混合割
合が、両者の合計に基づいて、前者が10～90重量%及び後者が90～10重
量%である請求項1に記載のプライマー塗料組成物。
20

3. 白色導電性二酸化チタン粉末(c)において導電層を形成する酸化スズの
被覆量が、二酸化チタンの表面積1m²当り、SnO₂として0.015～0.3
25 gの範囲である請求項1に記載のプライマー塗料組成物。

4. 白色導電性二酸化チタン粉末(c)において導電層に含まれるリンの含有
量が、酸化スズに対して、P/Sn原子比で0.10～0.50の割合である請
求項1に記載のプライマー塗料組成物。

5. 白色導電性二酸化チタン粉末 (c) において二酸化チタンに含まれる不純物としての原子価 4 以下の金属元素の含有量が、下記式 (2) で求められる (B) として 0.02 以下である請求項 1 に記載のプライマー塗料組成物。

5 式 (2) : $(B) = (M'_{11}) \times (4-n'_{11}) + (M'_{22}) \times (4-n'_{22}) + (M'_{33}) \times (4-n'_{33}) + (M'_{44}) \times (4-n'_{44}) + \dots + (M'_{YY}) \times (4-n'_{YY})$

式 (2) 中、 M'_{11} 、 M'_{22} 、 M'_{33} 、 M'_{44} 、 \dots 、 M'_{YY} は、 二酸化チタンの T_i に対する原子価 4 以下の金属元素のそれぞれの原子比である。 n'_{11} 、 n'_{22} 、 n'_{33} 、 n'_{44} 、 \dots 、 n'_{YY} は、 M'_{11} 、 M'_{22} 、 M'_{33} 、 M'_{44} 、 \dots 、 M'_{YY} の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示す。 M'_{YY} 、 n'_{YY} の各 Y は、 二酸化チタンに含まれる前記金属元素の数を示し、 1 以上の自然数をとり得る。

6. さらに、 (d) 白色顔料 200 重量部以下を含有する請求項 1 に記載のプライマー塗料組成物。

15

7. プラスチック基材に塗装し、 加熱硬化した場合に、 J I S Z 8729 に規定される $L^* a^* b^*$ 表色系に基づく明度 (L^* 値) 80 以上の塗膜を形成し得る請求項 1 に記載のプライマー塗料組成物。

20 8. プラスチック基材に塗装した場合に形成される未硬化又は硬化塗膜の表面電気抵抗値が、 $10^9 \Omega / \square$ 未満である請求項 1 に記載のプライマー塗料組成物。

9. 水性塗料組成物である請求項 1 に記載のプライマー塗料組成物。

25 10. (1) プラスチック基材に、 請求項 1 に記載の白色導電性プライマー塗料組成物を塗装する工程、

(2) 該プライマー塗料組成物の未硬化塗膜上に、 着色ベース塗料組成物を静電塗装する工程、

(3) 該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、 クリヤ塗料組成物を静電塗装する工

程、次いで

(4) 上記プライマー塗料組成物、着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる3層塗膜を加熱硬化する工程、
を含む複層塗膜形成方法。

11. (1) プラスチック基材に、請求項1に記載の白色導電性プライマー塗料組成物を塗装し、加熱硬化する工程、

(2) 該プライマー塗料組成物の硬化塗膜上に、着色ベース塗料組成物を静電塗装する工程、

10 (3) 該ベース塗料組成物の未硬化塗膜上に、クリヤ塗料組成物を静電塗装する工程、次いで

(4) 上記着色ベース塗料組成物及びクリヤ塗料組成物からなる2層塗膜を加熱硬化する工程、

を含む複層塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C09D123/28, C09C1/36, 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C09D123/00-123/36, C09C1/00-3/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-207118 A (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims; Par. Nos. [0004] to [0005], [0020], [0026] to [0028] (Family: none)	1-11
Y	JP 2001-139875 A (Honda Motor Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. Nos. [0031], [0036], [0037], [0039], [0041] & US 6344500 B1 & DE 10056264 A1	1-11
Y	JP 2002-121462 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims; Par. Nos. [0011], [0030] to [0031] (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2004 (21.10.04)Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-154621 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 27 May, 1992 (27.05.92), Claims; page 1, lower right column, lines 2 to 12; page 2, lower left column, lines 1 to 19 (Family: none)	1-11
P,A	JP 2004-75735 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2002-20107 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 7-90150 A (Takiron Co., Ltd.), 04 April, 1995 (04.04.95), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C09D123/28, C09C1/36, 3/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C09D123/00-123/36, C09C1/00-3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-207118 A (チタン工業株式会社) 1994.07.26, 特許請求の範囲, [0004-0005], [0020], [0026-0028] (ファミリー無し)	1-11
Y	JP 2001-139875 A (本田技研工業株式会社) 2001.05.22, 特許請求の範囲, [0031], [0036], [0037], [0039], [0041] & US 6344500 B1 & DE 10056264 A1	1-11
Y	JP 2002-121462 A (関西ペイント株式会社) 2	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4V 9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	002. 04. 23, 特許請求の範囲, [0011], [0030-0031] (ファミリー無し) JP 4-154621 A (石原産業株式会社) 1992. 05. 27, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第2-12行、第2頁左下欄第1-19行 (ファミリー無し)	1-11
PA	JP 2004-75735 A (関西ペイント株式会社) 2004. 03. 11, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-11
A	JP 2002-20107 A (株式会社日本触媒) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-11
A	JP 7-90150 A (タキロン株式会社) 1995. 04. 04, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-11